

Gebranntes feuerfestes Formteil

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein gebranntes feuerfestes Formteil.

Feuerfeste Formteile werden als Steine oder in Sonderformarten, beispielsweise als Rohre, Ausgüsse, Düsen, Platten, insbesondere zur Ausrüstung von metallurgischen Schmelzgefäßen eingesetzt.

Das Schwergewicht der Erfindung liegt im Bereich der sogenannten Funktionalprodukte, also der genannten Sonderformate.

Zum Beispiel bei Schieberverschlusssystemen für die Durchflussregelung von flüssigem Stahl sind hochwertige feuerfeste Produkte notwendig, die unter anderem folgende Eigenschaften aufweisen müssen:

- Sie müssen gegenüber aggressiven Bestandteilen des flüssigen Stahls beziehungsweise einer zugehörigen Schlacke beständig sein,
- sie sollen eine gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen, um eine Rissbildung z. B. beim ersten Kontakt mit heißem Stahl zu vermeiden,
- die Platten müssen gute Gleiteigenschaften aufweisen, weil sie relativ zueinander bewegt werden. Dabei muss gleichzeitig eine hundertprozentige Dichtigkeit entlang der Plattenebene (mit Ausnahme des Auslaufbereiches) gewährleistet sein.

Für sogenannte Freilaufdüsen oder andere Funktionalprodukte gelten zumindest die Anforderungen an Thermoschockbeständigkeit und Heißfestigkeit analog.

Der Stand der Technik greift bei diesem Anforderungsprofil auf Werkstoffe auf Basis Zirkonoxid zurück, also Werkstoffe auf Basis ZrO_2 . Die Herstellung der Produkte erfolgt mit feinkeramischen Produktionsmethoden, um zum Beispiel eine hohe Dichte zu erreichen. Die Rohstoffe, beispielsweise Baddeleyit, werden in einer Kornfraktion $< 0,5 \text{ mm}$ eingesetzt und auf Fraktionen d_{50} um $5 \text{ }\mu\text{m}$ und weniger gemahlen. Nach Granulation des Materials und Zugabe eines Bindemittels erfolgt die Formgebung durch Pressen bei Drücken von beispielsweise 120-160 MPa. Nach dem folgenden Brand, beispielsweise bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700 °C in

oxidierender Atmosphäre, lässt sich eine Rohdichte von ca $4,7 \text{ g/cm}^3$ und ein offenes Porenvolumen von etwa 15 % erreichen. Die Brennschwindung liegt bei etwa 10 %.

Durch ein- oder mehrmaliges Tränken mit Teer wird das Produkt anschließend veredelt, wobei die offene Porosität auf rund 4-5 Vol.-% sinkt. Nach der anschließenden Temperung bei ca. 500°C entweichen flüchtige Bestandteile des Teers. Der Rest-Kohlenstoffgehalt liegt bei ca. 1-2 Gew.-%, bezogen auf das Formteil insgesamt.

Produkte dieser Art haben sich im Wesentlichen bewährt. Nachteilig ist ihre hohe Brennschwindung. Die hohe Dichte und der Umstand, dass ein Großteil der offenen Porosität aus Mikroporen ($d_{50} < 3 \mu\text{m}$) besteht, verhindern zum einen eine weitere, intensivere Teertränkung und sind auch Ursache für eine unzureichende Thermoschockbeständigkeit.

Entsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein gebranntes feuerfestes Formteil, insbesondere zur Herstellung von Funktionalprodukten der genannten Art, anzubieten, bei dem sich die genannten Eigenschaften vorteilhaft ergänzen.

In systematischen Versuchen wurden verschiedene Parameter, wie Kornaufbau, Porosität, Tränkungsverhalten etc. näher untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass unter anderem die erhebliche Brennschwindung bei Produkten gemäß Stand der Technik nachteilig ist. Diese kann deutlich

reduziert werden, wenn als Grundstoff zur Herstellung ein bereits einmal gebranntes Material eingesetzt wird, nachstehend als Sekundärmaterial bezeichnet. Dieses Sekundärmaterial kann das Material sein, welches vorstehend als Stand der Technik beschrieben wurde. Erfindungsgemäß wird es als Sekundärmaterial zu einer Körnung gebrochen, mit einem Bindemittel, beispielsweise Stärke, konfektioniert, zu dem gewünschten Formteil gepresst und anschließend gebrannt. Durch die Verwendung des gebrannten Sekundärrohstoffes sinkt die Brennschwindung drastisch. Gleichzeitig erhöht sich die Porosität nach dem Brand, weil zwischen den Körnern des Sekundärrohstoffes zusätzliches Porenvolumen entsteht. Diese Poren sind deutlich größer als die Poren innerhalb des einzelnen Korns (des Sekundärgrundstoffs), so dass auch eine anschließende Teertränkung erleichtert wird und deutlich mehr Kohlenstoff in das Formteil infiltriert werden kann.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung danach ein gebranntes feuerfestes Formteil, dessen Gefüge

- zu mindestens 75 Gew.-% aus einem vorgebrannten refraktären Sekundärmaterials einer Körnung bis 3 mm besteht, und
- ein Porenvolumen zwischen 10 und 30 % aufweist, das nach dem Brand des Formteils zumindest teilweise mit einem C-haltigen Material gefüllt wurde, wobei
- der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Formteil, > 3 Gew.-% beträgt.

Der Anteil des refraktären Sekundärmaterials liegt nach Ausführungsformen über 80, 85, 90 oder aber auch über 95 Gew.-%, wobei die Körnung auch < 2 mm oder < 1 mm gewählt werden kann. Nach einer Ausführungsform wird eine Körnung d_{50} zwischen 0,4 und 0,6 mm eingesetzt. Entsprechend liegt der Anteil sonstiger Versatzkomponenten (hierzu gehört nicht das C-haltige Füllmaterial) bei < 5 , < 10 , < 15 , < 20 oder < 25 Gew.-%, beispielsweise mit Mindestanteilen von 3, 5, 8, 10, 15 oder 20 Gew.-%.

Während das einzelne Korn (entsprechend dem Stand der Technik) eine Porosität von beispielsweise 10 oder 15 Vol.-% aufweist, ergibt sich durch den zweiten Brand ein deutlich höheres offenes Porenvolumen durch Zwickel (Freiräume) zwischen den einzelnen Körnern des Sekundärmaterials. Beispielsweise weisen mindestens 50 % der Poren einen Durchmesser $> 6 \mu\text{m}$ auf, während im Stand der Technik der überwiegende Teil der Poren einen Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ besitzt. Erfindungsgemäß können die Poren auch Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ und mehr aufweisen.

Nach einer Ausführungsform beträgt die Untergrenze für das offene Porenvolumen (nach dem Brand, aber vor dem Tränken) statt 10 % : 15 % oder 20 %.

Das Formteil kann einfach oder mehrfach mit einem kohlenstoffhaltigen Material, beispielsweise Teer, Pech oder dergleichen getränkt werden. Aufgrund des größeren Porenvolumens und der Poren mit größerem Durchmesser lässt sich der Rest-Kohlenstoffgehalt des getränkten und anschließend getemperten Bauteils auf Werte > 5 Gew.-% einstellen.

Das vorgebrannte refraktäre Sekundärmaterial besteht nach einer Ausführungsform zu mindestens 90 Gew.-% aus ZrO_2 . Dabei kann es sich um reines Zirkoniumdioxid handeln oder Zirkonoxid, welches beispielsweise

durch MgO und/oder CaO stabilisiert oder teilstabilisiert wurde. Geeignete Ausgangsrohstoffe finden sich bei Schulle „Feuerfeste Werkstoffe“, 1. Aufl. 1990, 221-223 (ISBN 3-342-00306-5). Ein geeignetes Sekundärmaterial ist auch ein Recyclingmaterial. Dies kann Produktionsabfall oder gebrauchtes Material sein. Ebenso kann aufgeschmolzenes, erstarrtes und dann gebrochenes Material als Sekundärmaterial eingesetzt werden.

Nach dem Tränken des Formteils mit dem kohlenstoffhaltigen Material und der anschließenden Temperung des Formteils beträgt die verbleibende Porosität nach einer Ausführungsform zwischen 4,5 und 7,5 Vol.-%.

Neben den erfindungsgemäß vorgesehenen mindestens 75 Gew.-% Sekundärrohstoff können analog bis zu 25 Gew.-% anderer refraktärer Komponenten dem Versatz zugegeben werden, beispielsweise Primärmaterialien analoger mineralogischer beziehungsweise chemischer Zusammensetzung, also beispielsweise Baddeleyit. Vorzugsweise wird dieses Primärmaterial im Feinkornbereich eingesetzt. Es dient damit gleichzeitig der partiellen Verfüllung der Zwickel zwischen den größeren Körnern des Sekundärrohstoffes.

Die Erfindung wird nachstehend anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert:

1. Beispiel:

85 Gew.-% vorgebranntes und < 1 mm gekörntes ZrO_2 werden mit 15 Gew.-% Baddeleyit (nicht vorgebrannt) der Korngröße < 1 mm mit Stärke (als Bindemittel) gemischt und anschließend bei 130 MPa zu einem Formkörper gepresst.

Nach einer Trocknung wird der Formkörper bei 1640 °C in oxidierender Atmosphäre gebrannt. Er weist anschließend eine Rohdichte von ca. 4,2 g/cm³ und eine Porosität von 25 Vol.-% auf. Die Brennschwindung beträgt 1,5 Gew.-%.

Nach dem Brand wird das Formteil mit Teer getränkt und bei 500 °C getempert. Diese Teertränkung und anschließende Temperung wird danach noch einmal ausgeführt. Der Rest-Kohlenstoffgehalt wird zu 5,5 Gew.-% bezogen auf das Formteil, ermittelt.

Die Kalt- und Heißbiegefestigkeit des Formteils ist zwar geringer als bei dem Eingangs erwähnten Produkt gemäß Stand der Technik (welches ausschließlich aus Primärrohstoffen hergestellt wurde); die drastisch verringerte Brennschwindung (nur noch ca. 1,0 %) sowie die deutlich verbesserte Infiltrationsbeständigkeit und eine gute Thermoschockbeständigkeit sind für die genannten Anwendungen als Schieberplatten bzw. als Freilaufdüse allerdings von erheblich größerer Bedeutung.

2. Beispiel:

Baddeleyit wird aufgeschmolzen und anschließend abgekühlt. Der so gebildete „Schmelzblock“ wird danach auf eine Körnung 0,2-3 mm gebrochen. Das gekörnte Sekundärmaterial ersetzt das Sekundärmaterial gemäß Beispiel 1 zur Hälfte. Die Prüfwerte sind analog.

Die Unterschiede zwischen dem Stand der Technik und der Erfindung ergeben sich auch aus den beiliegenden Schliffbildern. Bild 1 zeigt ein weitestgehend homogenes Gefüge mit extrem feiner und feinverteilter Porosität. Bild 2 betrifft das erfindungsgemäße Produkt. Deutlich sind die groben Körner des Sekundärrohstoffes und die im Grenzkornbereich größeren Poren, verfüllt mit dem kohlenstoffhaltigen Material, zu erkennen.

Die Unterschiede zwischen dem Stand der Technik und der Erfindung lassen sich auch über die jeweilige Porengrößenverteilung darstellen (hier bestimmt nach der Methode der Quecksilberdruckporosimetrie).

Während der Sekundärrohstoff als solcher mehr oder weniger ausschließlich Poren mit einem Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ aufweist (in jedem Fall weisen mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ auf) verschiebt sich die Porengrößenverteilung bei einem erfindungsgemäßen, zweimal gebrannten Produkt auf deutlich höhere Porendurchmesser, insbesondere Werte $> 10 \mu\text{m}$.

Trägt man den Porendurchmesser (logarithmisch) gegenüber der Porenverteilung beziehungsweise der relativen offenen Porosität (jeweils in %) auf so ergibt sich für einen erfindungsgemäßen Produkt eine Porenverteilung mit einem ersten Maximum im Bereich um etwa $3 \mu\text{m}$ und ein zweites Maximum im Bereich um circa $10 \mu\text{m}$. Dabei resultiert das zweite Maximum aus der weiteren Aufbereitung des gebrannten Sekundärrohstoffs und dem zweiten Brennvorgang.

Allgemein ergibt sich ein erstes Maximum für Porendurchmesser unter $5 \mu\text{m}$ und das zweite Maximum für Porendurchmesser über $8 \mu\text{m}$.

Sofern in dieser Anmeldung Eigenschaftswerte oder Messdaten angegeben wurden, erfolgte dies jeweils unter Bezug auf die folgenden Normen bzw. Standards:

Rohdichte und Porosität	DIN EN 993-1
Biegefestigkeit:	DIN EN 993-6,7
Korngrößenverteilung (gröber ca. $100 \mu\text{m}$):	DIN ISO 3310
Korngrößenverteilung (feiner $100 \mu\text{m}$):	DIN ISO 13320
Wärmedehnung (Brennschwindung):	DIN 51045
Rest-Kohlenstoffgehalt:	ASTM C 831-93
Porengrößenverteilung	DIN 66133

- 9 -

Gebraanntes feuerfestes Formteil

P a t e n t a n s p r ü c h e

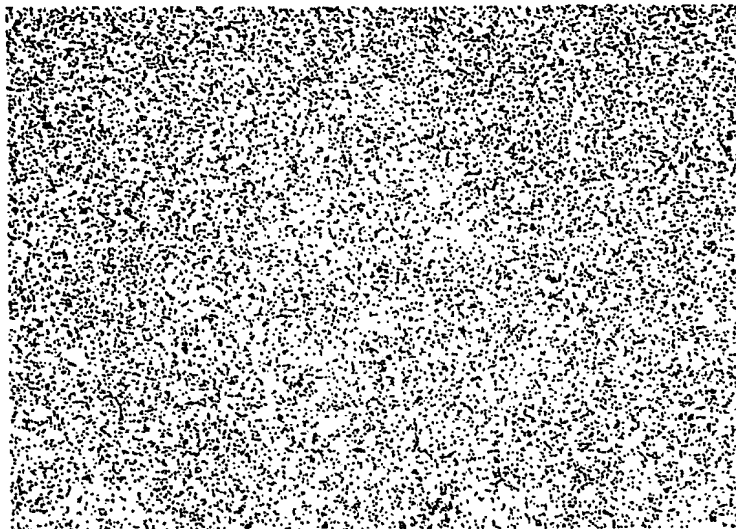
1. Gebraanntes feuerfestes Formteil, dessen Gefüge
 - a) zu mindestens 75 Gew.-% aus einem vorgebranntem, refraktären Sekundärmaterial einer Körnung bis 3 mm besteht und
 - b) ein offenes Porenvolumen zwischen 10 und 30% aufweist, das nach dem Brand zumindest teilweise mit einem kohlenstoffhaltigen Material gefüllt wurde, wobei
 - c) der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Formteil, > 3 Gew.-% beträgt.
2. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial in einer Kornfraktion $d_{50} < 1$ mm vorliegt.

3. Formteil nach Anspruch 1, mit einem offenen Porenvolumen, vor dem Verfüllen mit einem kohlenstoffhaltigen Material, zwischen 20 und 30%.
4. Formteil nach Anspruch 1, dessen Kohlenstoffgehalt > 5 Gew.-% beträgt.
5. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial zu mindestens 90 Gew.-% aus ZrO_2 besteht.
6. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial aus stabilisiertem, teilstabilisiertem, pseudostabilisiertem ZrO_2 oder Mischungen daraus besteht.
7. Formteil nach Anspruch 1, mit einer offenen Porosität nach Füllung mit dem kohlenstoffhaltigen Material und anschließender Temperung zwischen 4,5 und 7,5 Vol.-%.
8. Formteil nach Anspruch 1, dessen Gefüge 5-25 Gew.-% eines refraktären Primärmaterials enthält.
9. Formteil nach Anspruch 8, dessen Primärmaterial mineralogisch, chemisch oder mineralogisch und chemisch dem Sekundärmaterial entspricht.

10. Formteil nach Anspruch 8 oder 9, dessen Primärmaterial in einer Kornfraktion $< 0,3$ mm vorliegt.
11. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial ein Recyclingmaterial ist.
12. Formteil nach Anspruch 1, dessen Porenverteilung so ist, dass sich bei Auftragen von Porendurchmesser (logarithmisch) gegenüber relativer offener Porosität oder Porenverteilung mindestens zwei Maxima ergeben.
13. Formteil nach Anspruch 12, wobei ein erstes Maximum unter $5\text{ }\mu\text{m}$ und ein zweites Maximum über $8\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

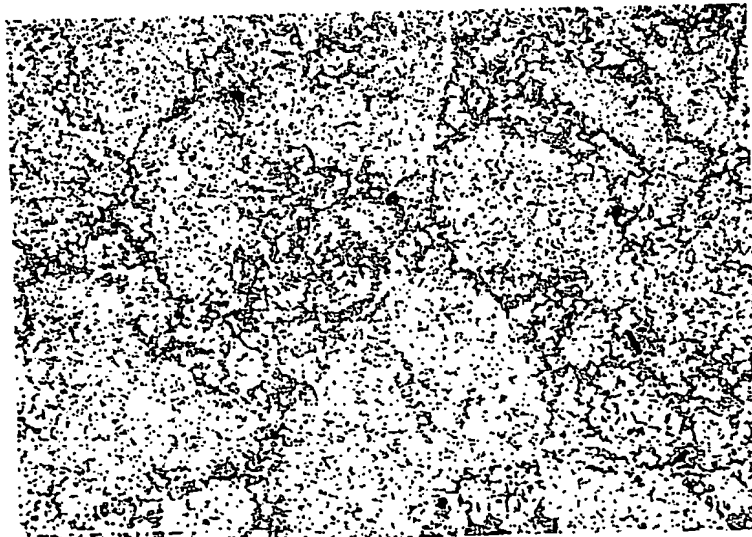
-1/1-

Bild 1



Vergrößerung 50fach

Bild 2:



Vergrößerung 50fach

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B22D41/32 C04B35/48 C04B35/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 363 995 A (FITCH ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) examples 4-6; tables I,II	1-13
X	EP 0 293 600 A (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 7 December 1988 (1988-12-07) claims 1,7	1-13
X	US 5 151 201 A (FISHLER ET AL) 29 September 1992 (1992-09-29) column 5, line 57 - column 6, line 31; claim 1	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2005

Date of mailing of the international search report

31/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sala, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005916

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5363995	A	15-11-1994	NONE	
EP 0293600	A	07-12-1988	DE 3715178 A1 AT 74581 T EP 0293600 A1 JP 1042361 A US 5024793 A	17-11-1988 15-04-1992 07-12-1988 14-02-1989 18-06-1991
US 5151201	A	29-09-1992	FR 2633611 A1 AT 78735 T DE 68902314 D1 DE 68902314 T2 EP 0404858 A1 WO 9000102 A1 JP 3501245 T US 5060831 A	05-01-1990 15-08-1992 03-09-1992 11-07-1996 02-01-1991 11-01-1990 22-03-1991 29-10-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005916

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B22D41/32 C04B35/48 C04B35/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B22D C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 363 995 A (FITCH ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) Beispiele 4-6; Tabellen I,II	1-13
X	EP 0 293 600 A (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AKTIENGESSELLSCHAFT) 7. Dezember 1988 (1988-12-07) Ansprüche 1,7	1-13
X	US 5 151 201 A (FISHLER ET AL) 29. September 1992 (1992-09-29) Spalte 5, Zeile 57 - Spalte 6, Zeile 31; Anspruch 1	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Sala, P

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5363995	A	15-11-1994	KEINE		
EP 0293600	A	07-12-1988	DE	3715178 A1	17-11-1988
			AT	74581 T	15-04-1992
			EP	0293600 A1	07-12-1988
			JP	1042361 A	14-02-1989
			US	5024793 A	18-06-1991
US 5151201	A	29-09-1992	FR	2633611 A1	05-01-1990
			AT	78735 T	15-08-1992
			DE	68902314 D1	03-09-1992
			DE	68902314 T2	11-07-1996
			EP	0404858 A1	02-01-1991
			WO	9000102 A1	11-01-1990
			JP	3501245 T	22-03-1991
			US	5060831 A	29-10-1991